

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-77539  
(P2003-77539A)

(43)公開日 平成15年3月14日(2003.3.14)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 5 G 3 0 1
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 5 H 0 2 4
H 0 1 M 6/18		H 0 1 M 6/18	E 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-266910(P2001-266910)

(22)出願日 平成13年9月4日(2001.9.4)

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72)発明者 渡会 祐介

埼玉県さいたま市北袋町1丁目297番地

三菱マテリアル株式会社総合研究所内

(72)発明者 水口 暁夫

埼玉県さいたま市北袋町1丁目297番地

三菱マテリアル株式会社総合研究所内

(74)代理人 100085372

弁理士 須田 正義

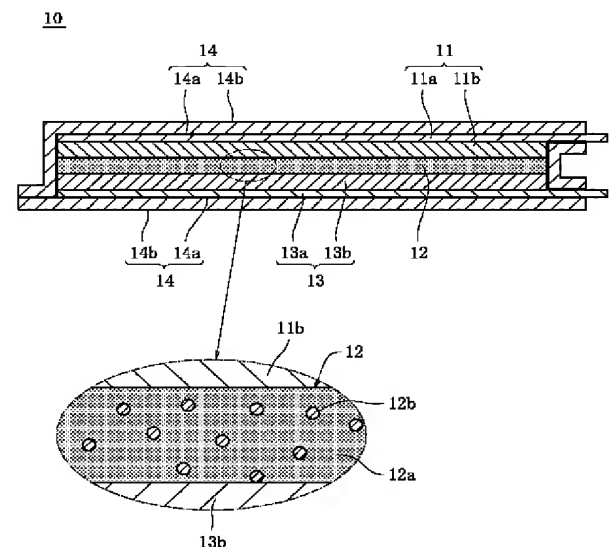
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ゲル状ポリマー電解質及びそれを用いたリチウムポリマー電池

(57)【要約】

【課題】 機械的強度を低下させることなく、イオン伝導度を向上し得るゲル状ポリマー電解質を得る。温度変動に優れたゲル状ポリマー電解質及びそれを用いたリチウムポリマー電池を提供する。

【解決手段】 シート状のリチウムポリマー電池10の正極シート11及び負極シート13の間に介在し、電解質本体12がゲル状ポリマーと電解液とを含むゲル状ポリマー電解質の改良である。その特徴ある構成は、ゲル状ポリマーがマトリックスポリマー12a中にマトリックスポリマー12aと構造の異なる少なくとも1種類の粒子状ポリマー12bを分散して形成されたところにある。



- 10 リチウムポリマー電池
- 11 正極シート
- 12 ゲル状ポリマー電解質
- 12a マトリックスポリマー
- 12b 粒子状ポリマー
- 13 負極シート

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シート状のリチウムポリマー電池(10)の正極シート(11)及び負極シート(13)の間に介在し、電解質本体(12)がゲル状ポリマーと電解液とを含むゲル状ポリマー電解質において、

前記ゲル状ポリマーがマトリックスポリマー(12a)中に前記マトリックスポリマー(12a)と構造の異なる少なくとも1種類の粒子状ポリマー(12b)を分散して形成されたことを特徴とするゲル状ポリマー電解質。

【請求項2】 粒子状ポリマー(12b)が複数種類のポリマーであって、これらのポリマーが互いに構造の異なる請求項1記載のゲル状ポリマー電解質。

【請求項3】 電解質本体(12)を溶剤に浸漬して洗浄し、乾燥した後の前記電解質本体(12)の断面積観察におけるマトリックスポリマー(12a)に対する粒子状ポリマー(12b)の面積比(粒子状ポリマー/マトリックスポリマー)が0.05~0.6である請求項1又は2記載のゲル状ポリマー電解質。

【請求項4】 粒子状ポリマー(12b)の粒子径が100μm以下である請求項1ないし3いずれか記載のゲル状ポリマー電解質。

【請求項5】 粒子状ポリマー(12b)のうち少なくとも1種がマトリックスポリマー(12a)とアロイ化可能なポリマーである請求項1ないし4いずれか記載のゲル状ポリマー電解質。

【請求項6】 マトリックスポリマー(12a)がポリフッ化ビニリデン又はポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体である請求項1ないし5いずれか記載のゲル状ポリマー電解質。

【請求項7】 粒子状ポリマー(12b)がポリフッ化ビニリデン又はポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体である請求項1ないし5いずれか記載のゲル状ポリマー電解質。

【請求項8】 粒子状ポリマー(12b)がポリフッ化ビニリデンにアクリル酸又はメタクリル酸のいずれか一方又は双方をグラフト重合させたグラフト共重合体である請求項7記載のゲル状ポリマー電解質。

【請求項9】 粒子状ポリマー(12b)がポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体にアクリル酸又はメタクリル酸のいずれか一方又は双方をグラフト重合させたグラフト共重合体である請求項7記載のゲル状ポリマー電解質。

【請求項10】 マトリックスポリマー(12a)が共重合体であって、粒子状ポリマー(12b)がホモポリマー又はグラフト共重合体である請求項1ないし9いずれか記載のゲル状ポリマー電解質。

【請求項11】 電解液が炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸メチルエチル、炭酸ジメチル又はγ-ブチロラクトンからなる群より選ばれた1種又は2種以上である請求項1記載のゲル状ポリマー電解

質。

【請求項12】 電解液が電解質本体100重量%に対して60~95重量%の割合で含有する請求項1又は11記載のゲル状ポリマー電解質。

【請求項13】 請求項1ないし12いずれか記載のゲル状ポリマー電解質を用いて作製したリチウムポリマー電池。

【請求項14】 マトリックスポリマー(12a)を溶媒と電解液との混合液に溶解させて溶解液を調製し、前記溶解液に粒子状ポリマー(12b)を分散させてゲル状ポリマー電解質スラリーを調製し、前記電解質スラリーから溶媒を除去するゲル状ポリマー電解質の製造方法であって、

前記粒子状ポリマー(12b)の少なくとも1種類は前記マトリックスポリマー(12a)と構造が異なり、前記マトリックスポリマー(12a)中に前記粒子状ポリマー(12b)が分散して形成されたことを特徴とするゲル状ポリマー電解質の製造方法。

【請求項15】 粒子状ポリマー(12b)が複数種類のポリマーであって、これらのポリマーが互いに構造の異なる請求項14記載のゲル状ポリマー電解質の製造方法。

【請求項16】 電解質本体(12)を溶剤に浸漬して洗浄し、乾燥した後の前記電解質本体(12)の断面積観察におけるマトリックスポリマー(12a)に対する粒子状ポリマー(12b)の面積比(粒子状ポリマー/マトリックスポリマー)が0.05~0.6である請求項14又は15記載のゲル状ポリマー電解質の製造方法。

【請求項17】 粒子状ポリマー(12b)の粒子径が100μm以下である請求項14ないし16いずれか記載のゲル状ポリマー電解質の製造方法。

【請求項18】 粒子状ポリマー(12b)のうち少なくとも1種がマトリックスポリマー(12a)とアロイ化可能なポリマーである請求項14ないし17いずれか記載のゲル状ポリマー電解質の製造方法。

【請求項19】 マトリックスポリマー(12a)がポリフッ化ビニリデン又はポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体である請求項14ないし18いずれか記載のゲル状ポリマー電解質の製造方法。

【請求項20】 粒子状ポリマー(12b)がポリフッ化ビニリデン又はポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体である請求項14ないし18いずれか記載のゲル状ポリマー電解質の製造方法。

【請求項21】 粒子状ポリマー(12b)がポリフッ化ビニリデンにアクリル酸又はメタクリル酸のいずれか一方又は双方をグラフト重合させたグラフト共重合体である請求項20記載のゲル状ポリマー電解質の製造方法。

【請求項22】 粒子状ポリマー(12b)がポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体にアクリル酸又はメタクリル酸のいずれか一方又は双方をグラフト重合させたグラフト共重合体である請求項20記載の

ゲル状ポリマー電解質の製造方法。

【請求項23】 マトリックスポリマー(12a)が共重合体であって、粒子状ポリマー(12b)がホモポリマー又はグラフト共重合体である請求項14ないし22いずれか記載のゲル状ポリマー電解質の製造方法。

【請求項24】 電解液が炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸メチルエチル、炭酸ジメチル又はγ-ブチロラクトンからなる群より選ばれた1種又は2種以上である請求項14記載のゲル状ポリマー電解質の製造方法。

【請求項25】 電解液が電解質本体100重量%に対して60～95重量%の割合で含有する請求項14又は24記載のゲル状ポリマー電解質の製造方法。

【請求項26】 溶媒がアセトン、テトラヒドロフラン、酢酸メチル、酢酸エチル及びメチルエチルケトンからなる群より選ばれた1種又は2種以上である請求項14記載のゲル状ポリマー電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極シート及び負極シートの間に介在するシート状のリチウムポリマー電池に用いるゲル状ポリマー電解質及びそれを用いたリチウムポリマー電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年のビデオカメラやノート型パソコン等のポータブル機器の普及により薄型の電池に対する需要が高まっている。この薄型の電池として活物質を含む正極シート及び負極シートを両シートの間に電解質を挟んで積層したものが知られている。このように積層された積層体をパッケージシートで密閉することによりシート状の電池が形成され、このシート状の電池ではパッケージシートから引出されかつ正極シート又は負極シートに電気的に接続する正極及び負極端子を介して所望の電気が得られるようになっている。

【0003】このようなシート状の電池として、負極と正極との間に少なくともゲル状ポリマー電解質層が介装され、ゲル状ポリマー電解質層にセラミック粒子が分散されたりチウムポリマー二次電池が開示されている(特開平9-306543号)。このように構成されたりチウムポリマー二次電池では、ゲル状ポリマー電解質層中にセラミック粒子を混合分散することにより、高イオン伝導性を示すポリマー電解質層が得られる。この結果、ゲル状ポリマー電解質層中の電解液成分を削減できるとともに、ゲル状ポリマー電解質層の機械的強度を向上できるようにになっている。

【0004】また、接着力及びイオン伝導度に優れた固体高分子と、有機溶媒電解質との互換性に優れた固体高分子と、機械的強度に優れた固体高分子をそれぞれ含有させた固体ポリマーアロイ電解質及びこの電解質を用いたリチウム高分子電池も開示されている(特開2000

90728号)。この技術では、イオン伝導度、電極との接着力、有機溶媒電解質との互換性及び機械的強度等様々な特性を全て備えた電解質が得られる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来の特開平9-306543号公報に示されたりチウムポリマー二次電池では、セラミック粉末自体がリチウムイオン伝導性を示さないため、ポリマー電解質層のイオン伝導性を十分に得ることができない不具合があった。更に、ポリマーとセラミック粉末の熱膨張率の差が大きく異なるため、温度が変動するにつれて電解質の均一性が損なわれ、電池の性能が急激に低下する問題もあった。また、上記従来の特開2000-90728号公報に示されたりチウム高分子電池では、それぞれの高分子が互いに溶解されて均質状に存在するため、必要十分な機械的強度が得られない不具合があった。

【0006】本発明の目的は、機械的強度を低下させることなく、イオン伝導度を向上し得るゲル状ポリマー電解質及びそれを用いたリチウムポリマー電池を提供することにある。本発明の別の目的は、温度変動に優れたゲル状ポリマー電解質及びそれを用いたリチウムポリマー電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明は、図1に示すように、シート状のリチウムポリマー電池10の正極シート11及び負極シート13の間に介在し、電解質本体12がゲル状ポリマーと電解液とを含むゲル状ポリマー電解質の改良である。その特徴ある構成は、ゲル状ポリマーがマトリックスポリマー12a中にマトリックスポリマー12aと構造の異なる少なくとも1種類の粒子状ポリマー12bを分散して形成されたところにある。請求項14に係る発明は、マトリックスポリマー12aを溶媒と電解液との混合液に溶解させて溶解液を調製し、溶解液に粒子状ポリマー12bを分散させてゲル状ポリマー電解質スラリーを調製し、電解質スラリーから溶媒を除去するゲル状ポリマー電解質の製造方法の改良である。その特徴ある構成は、粒子状ポリマー12bの少なくとも1種類はマトリックスポリマー12aと構造が異なり、マトリックスポリマー12a中に粒子状ポリマー12bが分散して形成されたところにある。請求項1に係るゲル状ポリマー電解質及び請求項14に係る製造方法によれば、マトリックスポリマー中にこのマトリックスポリマーとは構造の異なる粒子状ポリマーを分散させたため、マトリックスポリマー中での粒子状ポリマーの分散性が良好に保たれ、均質で機械的強度の高いゲル状ポリマー電解質が得られる。粒子状ポリマー12bは複数種類のポリマーであって、これらのポリマーが互いに構造の異なるのが好ましい。

【0008】電解質本体12を溶剤に浸漬して洗浄し、乾燥した後の電解質本体12の断面積観察におけるマト

10

20

30

40

50

リックスポリマー12aに対する粒子状ポリマー12bの面積比(粒子状ポリマー/マトリックスポリマー)を0.05~0.6の範囲に規定することにより、ゲル状ポリマー電解質の均一性を保ち、イオン伝導度と機械的強度をともに向上させる。好ましい面積比は、粒子状ポリマー/マトリックスポリマーが0.1~0.5である。面積比が下限値未満であると、ゲル状ポリマー電解質の機械的強度が得られず、上限値を越えると、粒子状ポリマーは、マトリックスポリマーに比べてイオン伝導度がやや劣るため、イオン伝導度が低下する。

【0009】粒子状ポリマーの粒子径を100 $\mu$ m以下に規定することにより、粒子状ポリマーがマトリックスポリマー中に均一に分散できる。好ましい粒子径は、5~50 $\mu$ mである。粒子状ポリマーの粒子径が上限値を越えると粒子状ポリマーがマトリックスポリマー中に分散し難く、ゲル状ポリマー電解質の均一性が損なわれるためイオン伝導度が低下する。

【0010】粒子状ポリマーをマトリックスポリマーとアロイ化可能なポリマーとすることにより、マトリックスポリマー中に粒子状ポリマーが分散する状態を制御できる。ここでアロイ化可能なポリマーとは、2種類以上の高分子材料を混合したとき、それぞれ相溶性を有する材料である。

【0011】マトリックスポリマーはポリフッ化ビニリデン(以下、PVDFという。)又はポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(以下、PDVF-HFP共重合体という。)が選択される。粒子状ポリマーはPVDF又はPVDF-HFP共重合体や、PVDFにアクリル酸又はメタクリル酸のいずれか一方又は双方をグラフト重合させたグラフト共重合体やPVDF-HFP共重合体にアクリル酸又はメタクリル酸のいずれか一方又は双方をグラフト重合させたグラフト共重合体から選択される。また、マトリックスポリマーが共重合体であって、粒子状ポリマーがホモポリマー又はグラフト共重合体である組合せが好ましい。

【0012】電解液は炭酸ジエチル(DiEthyl Carbonate; 以下、DECという。)、炭酸エチレン(Ethylene Carbonate; 以下、ECという。)、炭酸プロピレン(PC)、炭酸ジメチル(DMC)、炭酸メチルエチル(MEC)又は $\gamma$ -ブチロラクトン( $\gamma$ -BL)からなる群より選ばれた1種又は2種以上から選択される。電解液は電解質本体100重量%に対して60~95重量%の割合で含有することにより、イオン伝導度と機械的強度の双方の向上効果を有効に発揮することができる。好ましくは70~90重量%である。電解液の含有量が下限値未満であると、イオン伝導度が十分に得られず、上限値を越えると電極のイオン吸蔵放出による体積変化により、その電解質と正極シート又は負極シートとの間に隙間が生じて電解液が漏洩するおそれがある。

【0013】請求項13に係る発明は、請求項1ないし

12いずれか記載のゲル状ポリマー電解質を用いて作製したリチウムポリマー電池である。請求項1ないし12いずれか記載のゲル状ポリマー電解質を用いて作製したリチウムポリマー電池は、機械的強度を低下させることなく、イオン伝導度の向上が実現され、温度変動に優れる。

【0014】請求項26に係る発明は、請求項14に係る発明であって、溶媒がアセトン、テトラヒドロフラン(以下、THFという。)、酢酸メチル、酢酸エチル及びメチルエチルケトンからなる群より選ばれた1種又は2種以上であるゲル状ポリマー電解質の製造方法である。溶媒はマトリックスポリマー及び粒子状ポリマーの種類によってそれぞれ選択される。好ましくはTHF、酢酸メチルである。

【0015】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施の形態を図面に基いて詳しく説明する。図1に示すように、シート状のリチウムポリマー電池10は、A1箔11aに活物質11bを塗布した正極シート11と、ゲル状ポリマー電解質12と、Cu箔13aに活物質13bを塗布した負極シート13とをこの順序で積層し、このように積層したものをパッケージシート14で密封することにより作られる。正極シート11の活物質11bには例えばLiCoO<sub>2</sub>が使用され、負極シート13の活物質13bにはグラファイト系の活物質が使用される。正極シート11及び負極シート13は、活物質11b、13bと導電用のカーボンを含むスラリーをA1箔11a及びCu箔13aの上にそれぞれ厚さが約100 $\mu$ mになるように塗布し、80~120℃で乾燥させることによりそれぞれ作られる。

【0016】正極及び負極シート11、13のいずれか一方又は双方には、後にシート状であってゲル状のポリマー電解質12になる電解液が混合された所定の電解質スラリーが全面にわたって所定の厚さで塗布され、60~100℃でその電解質スラリーを乾燥させることにより、正極及び負極シート11、13の間にゲル状ポリマー電解質12が形成される。その後、この正極及び負極シート11、13は、電解質12の膜厚が20~200 $\mu$ mになるように電解質12を介して90~120℃で熱圧着され、正極シート11と、ゲル状ポリマー電解質12と、負極シート13とがこの順で積層された積層体が形成される。この積層体はパッケージシート14で密封されるが、この実施の形態におけるパッケージシート14はポリプロピレン14aがラミネートされたアルミニウム箔14bが使用される。パッケージシート14での密封は、一対のパッケージシート14でその積層体を挟み、真空雰囲気中でパッケージシート14の周囲を熱圧着することにより行われる。このようにしてシート状のリチウムポリマー電池10は作られる。本発明のゲル状ポリマー電解質は上述した電解質12であって、その

特徴ある点は、ゲル状ポリマーがマトリックスポリマー12a中にマトリックスポリマー12aと構造の異なる少なくとも1種類の粒子状ポリマー12bを分散して形成されたところにある。マトリックスポリマー中にこのマトリックスポリマーとは構造の異なる粒子状ポリマーを分散させたため、マトリックスポリマー中での粒子状ポリマーの分散性が良好に保たれ、均質で機械的強度の高いゲル状ポリマー電解質が得られる。この粒子状ポリマーは複数種類のポリマーであってもよく、複数種類のときは、これらのポリマーが互いに異なる構造が好ましい。

【0017】マトリックスポリマー12aと粒子状ポリマー12bの配合割合は、電解質本体12を溶剤に浸漬して洗浄し、乾燥した後の電解質本体の断面積の観察により得られるマトリックスポリマーに対する粒子状ポリマーの面積比によって確認できる。本発明の面積比（粒子状ポリマー／マトリックスポリマー）は、0.05～0.6である。洗浄に用いられる溶剤はエーテル系溶剤が好ましく、この溶剤を用いることにより電解液が溶出してポリマーのみが残存する。乾燥は真空乾燥や風乾により行うことが好ましい。電解質12を乾燥した後は、所定の箇所を切断し、その切断面を走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope; SEM）又は光学顕微鏡により観察する。

【0018】本実施のゲル状ポリマー電解質の最適態様としては、マトリックスポリマーが共重合体であって、粒子状ポリマーがホモポリマー又はグラフト共重合体の組合せが選択される。なお、この組合せ以外にも、マトリックスポリマーをホモポリマーとし、粒子状ポリマーを共重合体又はグラフト共重合体としても良いし、マトリックスポリマーをグラフト共重合体とし、粒子状ポリマーを共重合体又はホモポリマーとしても良い。

【0019】本発明のゲル状ポリマー電解質の製造方法としては、まず、マトリックスポリマーを溶媒と電解液との混合液に溶解した後、攪拌混合して溶解液を調製する。マトリックスポリマーとしては、PVDFやPDVF-HFP共重合体が挙げられる。溶媒としては、マトリックスポリマーを容易に溶解し、かつ後述する粒子状ポリマーは難溶であるものが選ばれ、アセトン、THF、酢酸メチル、酢酸エチル及びメチルエチルケトンからなる群より選ばれた1種又は2種以上が挙げられる。このうちTHFや酢酸メチルが電解質スラリー塗布後の除去が容易で、更に電解質中に僅かに残留しても比較的安定に存在するため好ましい。電解液としては、DEC、EC、PC、MEC、DMC又は $\gamma$ -BLからなる群より選ばれた1種又は2種以上が挙げられ、DECとECとの混合溶媒が好ましい。電解液はゲル状ポリマー電解質本体100重量%に対して70～90重量%の割合となるように含有量を調製する。この溶解液の調製における温度は20～40℃が好ましい。

【0020】次いで、調製した溶解液に粒子状ポリマーを溶解し、攪拌混合してゲル状ポリマー電解質スラリーを調製する。粒子状ポリマーの粒子径は100 $\mu$ m以下に規定され、この粒子状ポリマーのうち少なくとも1種はマトリックスポリマーとアロイ化可能なポリマーが選択される。粒子状ポリマーとしては、電解液を吸収する材質が選択され、PVDFやPDVF-HFP共重合体が挙げられる。他にも、PVDFにアクリル酸又はメタクリル酸のいずれか一方又は双方をグラフト重合させたグラフト共重合体や、PDVF-HFP共重合体にアクリル酸又はメタクリル酸のいずれか一方又は双方をグラフト重合させたグラフト共重合体も選択できる。

【0021】次に、このゲル状ポリマー電解質スラリーを正極や負極、剥離紙等の基体表面に所定の厚さで塗布する。塗布方法は、ドクターブレード法やダイキャストイング等が用いられる。基体表面に塗布した電解質スラリーを60～100℃で乾燥してスラリー中から溶媒を除去することにより、ゲル状ポリマー電解質が得られる。

【0022】このように構成されたゲル状ポリマー電解質は、マトリックスポリマー中に均一に分散した粒子状ポリマーが電解質本体の機械的強度を向上させ、更に、この粒子状ポリマーは電解液を吸収する材質が選ばれているため、イオン伝導度も向上される。

【0023】上述した本発明のゲル状ポリマー電解質を用いて作製したリチウムポリマー電池は、機械的強度を向上したため、折り曲げ等を行っても、内部ショートを生じることが無く、温度変動によっても電解質の均一性が損なわれず、また熱膨張の差による電池性能の低下が抑制される。

【0024】

【実施例】次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

＜実施例1＞まず正極シートを作製した。即ち、LiC<sub>6</sub>O<sub>2</sub>粉末70gと黒鉛粉末（商品名；ケッチェンブラック）4gを、PVDFのN-メチルピロリドン溶液に分散混合してスラリーを作製した。なお、スラリー中の固形分重量組成はLiC<sub>6</sub>O<sub>2</sub>が89%、黒鉛粉末が5%、PVDFが6%とした。このスラリーをA1箔の上面にドクターブレード法により塗布及び乾燥した後、ロール圧延して活物質膜厚80 $\mu$ mの正極シートを作製した。次に負極シートを作製した。即ち、鱗片状天然黒鉛粉末50gを、PVDFのN-メチルピロリドン溶液に分散混合してスラリーを作製した。なお、スラリー中の固形分重量組成は黒鉛粉末が90%、PVDFが10%とした。このスラリーをCu箔の上面にドクターブレード法により塗布及び乾燥した後、ロール圧延して活物質膜厚50 $\mu$ mの負極シートを作製した。

【0025】更に、電解質スラリーを調製した。マトリックスポリマーとしてPVDF-HFP共重合体（エル

フアトケム製、Kynar2810；ヘキサフルオロプロピレン12wt%含有品）を、粒子状ポリマーとしてPVDFをそれぞれ用意し、PVDF-HFP共重合体15gを溶媒であるTHF120g及び電解液60gの混合液に常温で溶解した後、30分間攪拌混合して溶解液を調製した。この溶解液にPVDF0.5gを添加し、更に5分間攪拌して電解質スラリーを得た。ここで、電解液には、DECとECの等容積の混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを1mol/リットルとなるように溶解したものを使用した。上述のように調製した電解質スラリーを60℃で負極シート上にドクターブレード法により塗布し、80℃で3分間乾燥させてスラリー中の溶媒を除去した。乾燥して得た電解質の上に正極シートを張り付けて100℃で3分間圧着することによりシート状のリチウムポリマー電池を得た。

【0026】＜実施例2＞粒子状ポリマーの添加量を1gとして電解質スラリーを調製した以外は実施例1と同様にしてシート状のリチウムポリマー電池を得た。

＜実施例3＞粒子状ポリマーの添加量を3gとして電解質スラリーを調製した以外は実施例1と同様にしてシート状のリチウムポリマー電池を得た。

＜実施例4＞粒子状ポリマーの添加量を5gとして電解質スラリーを調製した以外は実施例1と同様にしてシート状のリチウムポリマー電池を得た。

＜実施例5＞粒子状ポリマーの添加量を8gとして電解質スラリーを調製した以外は実施例1と同様にしてシート状のリチウムポリマー電池を得た。

＜実施例6＞粒子状ポリマーの添加量を10gとして電解質スラリーを調製した以外は実施例1と同様にしてシート状のリチウムポリマー電池を得た。

【0027】＜実施例7＞粒子状ポリマーをPVDFにアクリル酸をグラフト重合させたグラフト共重合体とし、溶媒をアセトンとして電解質スラリーを調製した以外は実施例1と同様にしてシート状のリチウムポリマー電池を得た。

＜実施例8＞粒子状ポリマーの添加量を5gとして電解質スラリーを調製した以外は実施例7と同様にしてシート状のリチウムポリマー電池を得た。

＜実施例9＞マトリックスポリマーをPVDFとし、溶解温度を50℃として電解質スラリーを調製した以外は実施例7と同様にしてシート状のリチウムポリマー電池を得た。

＜実施例10＞粒子状ポリマーの添加量を5gとして電解質スラリーを調製した以外は実施例9と同様にしてシート状のリチウムポリマー電池を得た。

【0028】＜比較例1＞粒子状ポリマーを添加せず、溶媒をアセトンとし、溶解温度を50℃として電解質スラリーを調製した以外は実施例1と同様にしてシート状のリチウムポリマー電池を得た。

＜比較例2＞マトリックスポリマーをPVDFとして電解質スラリーを調製した以外は比較例1と同様にしてシート状のリチウムポリマー電池を得た。

＜比較例3＞粒子状ポリマーの代わりに粒子状シリカ3gを添加して電解質スラリーを調製した以外は比較例1と同様にしてシート状のリチウムポリマー電池を得た。

＜比較例4＞粒子状シリカの添加量を5gとして電解質スラリーを調製した以外は比較例3と同様にしてシート状のリチウムポリマー電池を得た。

＜比較例5＞マトリックスポリマーをPVDFとして電解質スラリーを調製した以外は比較例3と同様にしてシート状のリチウムポリマー電池を得た。

＜比較例6＞粒子状シリカの添加量を5gとして電解質スラリーを調製した以外は比較例5と同様にしてシート状のリチウムポリマー電池を得た。

【0029】表1に実施例1～10及び比較例1～6で得られたシート状のリチウムポリマー電池のマトリックスポリマー、粒子状ポリマー、電解液及び溶媒の種類、添加量と溶解温度をそれぞれ示す。

【0030】

【表1】

1 1

1 2

	マトリックスポリマー	質量 [g]	粒子状ポリマー	質量 [g]	電解液	質量 [g]	溶媒	質量 [g]	測定温度
実施例1	PVDF-HFP共重合体	15	PVDF	0.5	DEC+EC 1vol:1vol	60	THF	120	常温
2	PVDF-HFP共重合体	15	PVDF	1	DEC+EC 1vol:1vol	60	THF	120	常温
3	PVDF-HFP共重合体	15	PVDF	3	DEC+EC 1vol:1vol	60	THF	120	常温
4	PVDF-HFP共重合体	15	PVDF	5	DEC+EC 1vol:1vol	60	THF	120	常温
5	PVDF-HFP共重合体	15	PVDF	8	DEC+EC 1vol:1vol	60	THF	120	常温
6	PVDF-HFP共重合体	15	PVDF	10	DEC+EC 1vol:1vol	60	THF	120	常温
7	PVDF-HFP共重合体	15	アクリル酸グラフトPVDF	3	DEC+EC 1vol:1vol	60	アセトン	120	常温
8	PVDF-HFP共重合体	15	アクリル酸グラフトPVDF	5	DEC+EC 1vol:1vol	60	アセトン	120	常温
9	PVDF	15	アクリル酸グラフトPVDF	3	DEC+EC 1vol:1vol	60	アセトン	120	50℃
10	PVDF	15	アクリル酸グラフトPVDF	5	DEC+EC 1vol:1vol	60	アセトン	120	50℃
比較例1	PVDF-HFP共重合体	15	無し	-	DEC+EC 1vol:1vol	60	アセトン	120	50℃
2	PVDF	15	無し	-	DEC+EC 1vol:1vol	60	アセトン	120	50℃
3	PVDF-HFP共重合体	15	粒子状シリカ	3	DEC+EC 1vol:1vol	60	アセトン	120	50℃
4	PVDF-HFP共重合体	15	粒子状シリカ	6	DEC+EC 1vol:1vol	60	アセトン	120	50℃
5	PVDF	15	粒子状シリカ	3	DEC+EC 1vol:1vol	60	アセトン	120	50℃
6	PVDF	15	粒子状シリカ	5	DEC+EC 1vol:1vol	60	アセトン	120	50℃

【0031】＜比較試験及び評価＞実施例1～10及び比較例1～6でそれぞれ得られたシート状のリチウムポリマー電池について下記のような試験を行った。

【0032】① 高率放電

1/5C率で4.2Vをカットオフ電圧としてCVCC充電を8時間行った。1/5C、1C、2Cの3種類の放電レートでカットオフ電圧を3Vとしてそれぞれ放電を行い、放電レート1/5Cで放電を行ったときの放電容量を100%とするとときの放電レート1C及び2Cで放電を行ったときの放電容量における高率放電時の容量保持の割合を算出した。

【0033】ここで、CVCC充電とは、定電流値でカットオフ電圧まで充電した後、カットオフ電圧を保持するように電流値を絞りながら所定の時間まで充電を続ける方法であり、上記試験では定電流値は1/5C率、カットオフ電圧は4.2V、所定の時間は8時間をそれぞれ示す。

【0034】② 熱サイクル後の高率放電の容量保持率  
シート状のリチウムポリマー電池を70℃に昇温して1時間保持した後、25℃に降温し1時間保持する動作を温度変動の1サイクルとし、この熱サイクルを50サイクル行った。このサイクル後に放電レート1Cで放電を行い、放電容量を測定した。サイクル前の放電レート1

\* /5Cでの放電容量に対する容量比率を算出し、熱サイクル前の放電レート1Cで放電を行ったときの放電容量における容量保持率と比較した。

【0035】③ 歩留まり

シート状のリチウムポリマー電池を作製した後の充放電測定により、内部ショートを起こしているものを不良品として歩留まりを算出した。

【0036】

【表2】

	高率放電時における容量保持率		熱サイクル後の容量保持率	歩留まり (%)
	1C放電 (%)	2C放電 (%)	1C放電 (%)	
実施例1	98.1	94	98	93
2	97	93	97	96
3	97	93	96	97
4	95	89	95	98
5	90	83	89	98
6	87	80	87	99
7	96	81	96	96
8	93	87	92	98
9	96	90	95	97
10	92	85	90	99
比較例1	96	92	92	33
2	95	90	90	46
3	91	84	87	78
4	86	77	82	81
5	89	79	85	82
6	85	72	79	88

【0037】表2より明らかなように、比較例1及び2のマトリックスポリマー中に粒子状ポリマーを分散させていない電池は、高率放電時における容量保持率及び熱サイクル後の容量保持率ともに高い数値を示しているが、内部ショートを起こしているものが多く歩留まりが悪いことが判る。また、比較例3～6のマトリックスポリマー中に粒子状シリカを分散させた電池は、高率放電時における容量保持率及び熱サイクル後の容量保持率が低く、導電性のないシリカがマトリックスポリマー中に分散していることによりイオン伝導度の低下を引き起こしていると考えられる。

【0038】これに対して実施例1～10に示した電池

はマトリックスポリマーだけでなく粒子状ポリマーも電解液をやや吸収するため、粒子状ポリマー自身もイオン伝導性を示し、高いレートでの放電容量の維持率に優れている。また、溶媒に難溶で、マトリックスポリマーとアロイ化可能な粒子状ポリマーを分散させることによって機械的強度の強い電解質が得られるため、内部ショートが少なく、高い歩留まりが得られることが判る。更に、分散させた粒子状ポリマーとマトリックスポリマーがどちらも高分子樹脂であるため、シリカ等の粒子に比べて熱膨張率の差が小さく、そのために温度変動に対しても安定性が高い。

【0039】

【発明の効果】以上述べたように、本発明のゲル状ポリマー電解質は、ゲル状ポリマーがマトリックスポリマー中にマトリックスポリマーと構造の異なる少なくとも1種類の粒子状ポリマーを分散して形成された構造を有することにより、マトリックスポリマー中に分散する粒子状ポリマーも電解液をやや吸収して、粒子状ポリマー自身もイオン伝導性を示すので、電解液含有量を増やしても機械的強度を低下させることなく、イオン伝導度を向上させることができる。また、分散させた粒子状ポリマーとマトリックスポリマーがどちらも高分子樹脂であるので、シリカ等の粒子に比べて熱膨張率の差が小さく、そのために温度変動に対しても安定性が高い。

【図面の簡単な説明】

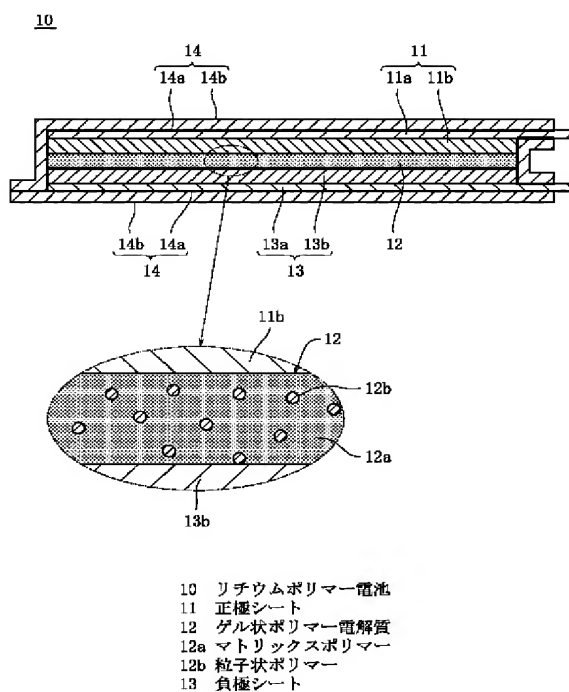
【図1】本発明のゲル状ポリマー電解質を用いたリチウムポリマー電池の縦断面図。

【符号の説明】

- 10 リチウムポリマー電池
- 11 正極シート
- 12 ゲル状ポリマー電解質
- 12a マトリックスポリマー
- 12b 粒子状ポリマー
- 13 負極シート



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 樋上 晃裕

埼玉県さいたま市北袋町1丁目297番地

三菱マテリアル株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 5G301 CA30 CD01 CE01

5H024 AA00 AA02 BB00 BB02 BB03

BB07 CC04 FF14 FF15 FF18

FF19 GG01 HH00 HH01 HH13

5H029 AJ00 AJ11 AK03 AL07 AM00

AM02 AM03 AM05 AM07 AM16

CJ02 CJ08 CJ11 CJ12 DJ16

EJ12 EJ14 HJ01 HJ05 HJ07

**PAT-NO:** JP02003077539A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2003077539 A  
**TITLE:** GEL POLYMER ELECTROLYTE AND  
LITHIUM POLYMER BATTERY  
USING THE SAME  
**PUBN-DATE:** March 14, 2003

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
WATARAI, YUSUKE	N/A
MIZUGUCHI, AKIO	N/A
HIGAMI, AKIHIRO	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI MATERIALS CORP	N/A

**APPL-NO:** JP2001266910  
**APPL-DATE:** September 4, 2001

**INT-CL (IPC):** H01M010/40 , H01B001/06 ,  
H01M006/18

**ABSTRACT:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gel polymer electrolyte having improved ion conductivity without reducing the mechanical strength and superior temperature change, and a lithium polymer

battery using the same.

SOLUTION: The improved gel polymer electrolyte exists between a positive electrode sheet 11 and a negative electrode sheet 13 of a sheet lithium polymer battery 10 comprises an electrolyte body 12 containing a gel polymer and an electrolytic solution. The gel polymer is formed with at least one type of particular polymer 12b, different in structure from a matrix polymer 12a, dispersed into the matrix polymer 12a.

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO